

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-321594  
(43)Date of publication of application : 14.11.2003

---

(51)Int.CI. C08L 63/00  
C08K 9/02  
H01L 23/29  
H01L 23/31

---

(21)Application number : 2002-127368 (71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD  
(22)Date of filing : 26.04.2002 (72)Inventor : FUJII MASANOBU  
ABE HIDENORI  
IKEUCHI TAKATOSHI

---

## (54) EPOXY RESIN MOLDING MATERIAL FOR SEALING AND ELECTRONIC PART DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an epoxy resin molding material which is used for sealing, has an excellent property for preventing insulation failures caused by conductive substances, and can correspond to the narrow pad pitch, multi-pins, and the like of semiconductor devices, and to provide an electronic part device, such as semiconductor device, which is sealed with the material and hardly causes the failures of electric characteristics.

**SOLUTION:** This epoxy resin molding material which is used for the sealing comprises (A) an epoxy resin, (B) a curing agent, (C) carbon black and (D) inorganic particles, wherein (C) the carbon black is partially or wholly immobilized on (D) the inorganic particles.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

特開2003-321594

(P2003-321594A)

(43) 公開日 平成15年11月14日 (2003.11.14)

(51) Int. C1. 7

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C08L 63/00

C08L 63/00

C 4J002

C08K 9/02

C08K 9/02

4M109

H01L 23/29

H01L 23/30

R

23/31

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L

(全18頁)

(21) 出願番号 特願2002-127368 (P2002-127368)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(22) 出願日 平成14年4月26日 (2002.4.26)

(72) 発明者 藤井 昌信

茨城県結城市大字鹿塙1772-1 日立化成  
工業株式会社下館事業所内

(72) 発明者 阿部 秀則

茨城県結城市大字鹿塙1772-1 日立化成  
工業株式会社下館事業所内

(74) 代理人 100083806

弁理士 三好 秀和 (外7名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】封止用エポキシ樹脂成形材料及び電子部品装置

(57) 【要約】

【課題】 導電性物質起因の絶縁不良の防止に優れ、半導体装置の狭パッドピッチ化、多ピン化等に対応できる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止され、電気特性不良の発生が少ない半導体装置等の電子部品装置を提供する。

【解決手段】 (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) カーボンブラック及び(D) 無機物粒子を含有し、(C) カーボンブラックの一部または全部が(D) 無機物粒子に固定されている封止用エポキシ樹脂成形材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) カーボンブラック及び(D) 無機物粒子を含有し、(C) カーボンブラックの一部または全部が(D) 無機物粒子に固定されている封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項2】 さらに(E) 無機充填剤を含有する請求項1記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項3】 (D) 無機物粒子として(E) 無機充填剤の一部または全部を用いる請求項1または2記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項4】 (C) カーボンブラックの一部または全部が(F) バインダーを介して(D) 無機物粒子に固定されている請求項1～3のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項5】 (C) カーボンブラックが固定されている(D) 無機物粒子の平均粒子径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項1～4のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項6】 (C) カーボンブラックが固定されている(D) 無機物粒子の比表面積が $3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である請求項1～5のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項7】 (C) カーボンブラックの配合量が(D) 無機物粒子に対し5～50重量%である請求項1～6のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項8】 (C) カーボンブラックの配合量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対し0.1～1.0重量%である請求項1～7のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項9】 (C) カーボンブラックが固定されている無機物粒子がシリカ又は酸化鉄である請求項1～8のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項10】 (A) エポキシ樹脂の150℃における粘度が2ボイズ以下である請求項1～9のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項11】 (A) エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチレン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂の少なくとも1種を含有する請求項1～10のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項12】 (B) 硬化剤がビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及びノボラック型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有する請求項1～11のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項13】 (E) 無機充填剤を80～95重量%含有する請求項1～12のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料。

【請求項14】 請求項1～13のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料によって封止された素子を備えた電子部品装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、封止用エポキシ樹脂成形材料及びこれにより封止された電子部品装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、半導体装置等の電子部品装置に好適な成形性、信頼性に優れる封止用エポキシ樹脂成形材料及びこれにより封止された、カーボン起因の電気特性不良の発生が少ない電子部品装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子部品のプリント配線板への高密度実装化が進んでいる。これに伴い、半導体装置等の電子部品装置は従来のピン挿入型のパッケージから、表面実装型のパッケージが主流になっている。表面実装型のIC、LSIなどは、実装密度を高くし実装高さを低くするために、薄型、小型のパッケージになっており、素子のパッケージに対する占有体積が大きくなり、パッケージの肉厚は非常に薄くなってきた。また素子の多機能化、大容量化によって、チップ面積の増大、多ピン化が進み、さらにはパッド(電極)数の増大によって、パッドピッチの縮小化とパッド寸法の縮小化、いわゆる狭パッドピッチ化も進んでおり、最近ではパッドピッチが $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下の半導体素子も現われてきている。

【0003】 また、さらなる小型軽量化に対応すべく、パッケージの形態もQFP(Quad Flat Package)、SOP(Small Outline Package)といったものから、より多ピン化に対応しやすく、かつより高密度実装が可能なCSP(Chip Size Package)やBGA(Ball Grid Array)へ移行しつつある。これらのパッケージは近年、高速化、多機能化を実現するために、フェースダウン型、積層(スタックド)型、フリップチップ型、ウェハーレベル型等、新しい構造のものが開発されている。この中で、積層(スタックド)型はパッケージ内部に複数のチップを積み重ねてワイヤーボンディングで接続する構造であり、機能の異なる複数のチップを一つのパッケージに搭載可能であるため、多機能化が可能となる。

【0004】 これらの半導体装置内部では狭い領域に多数の金線が複雑に張り巡らされているため、封止材が一定以上の大きさの導電性粒子を含有していた場合高い確率で金線間に引っ掛かりショート不良が発生することになる。特に配線間隔の狭い有機基板、有機フィルム等の実装基板を使用した場合には、基板上の配線間を導電性物質の凝集物が橋渡しすることによるリーク不良が発生しやすい。

【0005】一方、封止材には、半導体装置をプリント基板へ表面実装する際の懸案事項である耐リフロー性や、実装後の信頼性として要求される温度サイクル性等を高いレベルでクリアすることが求められ、樹脂粘度の低減とこれによる充填剤の高充填化によって封止材に低吸湿化と低膨張化を付与し対応を図ってきた。また半導体素子を光から保護し、レーザーマーク性を付与する等の目的で封止材中には着色剤として一般的にカーボンブラックが使用されている。カーボンブラックは導電性であるためカーボンブラックの粗粒子が存在すると先に述べたような電気特性不良の原因となる。しかるに樹脂の低粘度化は封止材製造時にカーボンブラックに掛る剪断応力を低減しカーボンブラックの凝集物の解碎を妨げてしまう。この結果、薄型、多ピン化された半導体装置用の高充填剤の封止材ほどカーボンブラック粗粒子が残り易く、パッケージの構造とあいまって電気特性不良発生の可能性が高くなる。これに対し例えば、予め無機充填剤の内少なくとも50重量%以上とカーボンブラックを混合し、カーボンブラックの凝集物の最大粒径が100μm以下になるように分散させ、次いで他の配合物を混合した後溶融混練する半導体封止用エポキシ樹脂成形材料の製造方法(特開2000-169676)、或いは平均粒子径10~50nm、かつBrunaue-Emmett-Teller法による比表面積が80~400m<sup>2</sup>/gであるカーボンブラックを必須成分として凝集物を少なくすること(特開2000-169675)、カーボンブラックの比表面積、DBP吸油量、pH等を特定することで凝集物を少なくすること(特開2001-302885、2001-302886)等が提案されている。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、これらの方法では半導体封止用エポキシ樹脂成形材料の製造段階でカーボンブラックの凝集物を小さく、少なくすることは出来ても、半導体装置を製造するときのトランスマーチャード工程でのカーボンブラックの再凝集を防止することは困難であった。また達成できる凝集物の最大粒径も數十μm以下程度が限界であり、現在の進展に対しては不充分なレベルであった。これに対応すべく、封止材にはさらなる凝集物の低減や製造条件の変更等による改良が試みられているが、未だ充分な結果を得てはいない。

【0007】さらに、上記の導電性物質の凝集においては、必ずしも単なる二次粒子形成だけではなく、導電性の微粒子がチェーンのように繋がりを形成し、このチェーンが配線間を橋渡しすること、このような微粒子の連鎖形成による凝集は、低粘度の樹脂中に微粒子が分散し且つその微粒子が樹脂中を容易に移動し得る場合に特に発生し易いことがわかった。

【0008】従って、本発明の目的は、導電性物質起因の絶縁不良の防止に優れ、半導体装置等の電子部品装置

の狭パッドピッチ化、多ピン化等に対応できる封止用エポキシ樹脂成形材料、及びこれにより封止され、電気特性不良の発生が少ない電子部品装置を提供しようとするものである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明の第一の発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)カーボンブラック及び(D)無機物粒子を含有し、(C)カーボンブラックの一部または全部が(D)無機物粒子に固定されている封止用エポキシ樹脂成形材料を要旨とする。

【0010】第一の発明は、さらに(E)無機充填剤を含有するのが好ましい。また、第一の発明は、(D)無機物粒子として(E)無機充填剤の一部または全部を用いるのが好ましい。さらに、第一の発明は、(C)カーボンブラックの一部または全部が(F)バインダーを介して(D)無機物粒子に固定されているのが好ましい。さらにまた、第一の発明は、(C)カーボンブラックが固定されている(D)無機物粒子の平均粒子径が10μm以下であること、(C)カーボンブラックが固定されている(D)無機物粒子の比表面積が3m<sup>2</sup>/g以上であること、(C)カーボンブラックが固定されている

(D)無機物粒子がシリカ又は酸化鉄であることがそれぞれ好ましい。第一の発明は、(C)カーボンブラックの配合量が(D)無機物粒子に対し5~50重量%であること、(C)カーボンブラックの配合量が封止用エポキシ樹脂成形材料に対し0.1%~1.0重量%であることがそれぞれ好ましい。第一の発明は、(A)エポキシ樹脂の150℃における粘度が2ポイズ以下であること、(A)エポキシ樹脂がビフェニル型エポキシ樹脂、

ビスフェノールF型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂の少なくとも1種を含有することがそれぞれ好ましい。第一の発明は、(B)硬化剤がビフェニル型フェノール樹脂、アラルキル型フェノール樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂及びノボラック型フェノール樹脂の少なくとも1種を含有することが好ましい。また、第一の発明は、(E)無機充填剤を80~95重量%含有するのが好ましい。

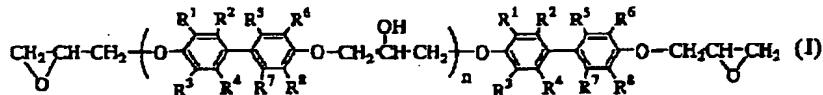
【0011】さらに、本発明の第二の発明は、第一の発明である上記のいずれかに記載の封止用エポキシ樹脂成形材料によって封止された素子を備えた電子部品装置を要旨とする。

【0012】1つの好適な態様において、本発明によれば、薄型、多ピン、ロングワイヤー、狭パッドピッチ、又は有機基板もしくは有機フィルム等の実装基板上に半導体チップが配置された半導体装置の封止に適した封止

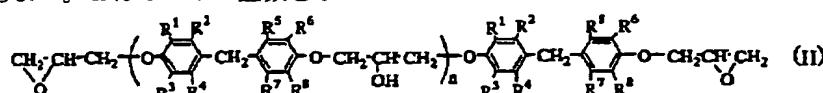
用エポキシ樹脂成形材料が提供される。他の好適な態様において、本発明によれば、前記本発明に係る封止用エポキシ樹脂成形材料により封止された、薄型、多ピン、ロングワイヤー、狭パッドピッチ、又は有機基板もしくは有機フィルム等の実装基板上に半導体チップが配置された半導体装置が提供される。

[0 0 1 3]

【発明の実施の形態】本発明において用いられる(A)成分のエポキシ樹脂は封止用のエポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので、特に限定はない。たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン骨格を有するエポキシ樹脂をはじめとするフェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のフェノール類及び/又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノールのジグリシジルエーテル（ビスフェノール型エポキシ樹脂）；アルキル置換又は非置換のビフェノール等のジグリシジルエーテル（ビフェニル型エポキシ樹脂）；スチルベン型エポキシ樹脂；ハイドロキノン型エポキシ樹脂；フタル酸、ダイマー酸等の多塩基酸とエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルエステル型エポキシ樹脂；ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンとフェノール類の共縮合樹脂のエポキシ化物（ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂）；ナフタレン環を有するエポキシ樹脂（ナフ



(ここで、 $R^1 \sim R^8$ は水素原子及び炭素数1～10の置換基を示す。)  
 換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なっていてもよい。nは0～3の整数を示す。) 40 【化2】



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシル基、炭素数6～10のアリール基、及び炭素数6～10のアラルキル基)

\* タレン型エポキシ樹脂) ; フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂のエポキシ化物; トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂; テルペン変性エポキシ樹脂; オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂; 脂環族エポキシ樹脂; 硫黄原子含有エポキシ樹脂等が挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0014】なかでも、流動性の観点からは、150°Cにおける粘度が2ポイズ以下のエポキシ樹脂が好ましく、1ポイズ以下のエポキシ樹脂がより好ましく、0.5ポイズ以下のエポキシ樹脂がさらに好ましい。ここで、150°Cにおける粘度とは、ICICーンプレート粘度計で測定した溶融粘度を示す。

【0015】また、耐リフロー性の観点からはビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂及びスチルベン型エポキシ樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペニタジエン型エポキシ樹脂が好ましく、耐熱性及び低反り性の観点からはナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂が好ましく、これらのエポキシ樹脂の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

【0016】ビフェニル型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(I)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、ビスフェノールF型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(II)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、スチルベン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(III)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、硫黄原子含有エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(IV)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

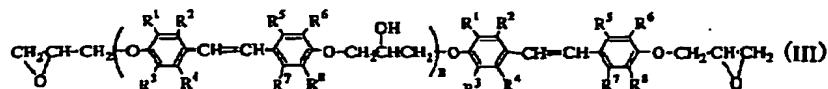
[化1]

※す。)

0 【化2】

から選ばれ、全てが同一でも異なっていてもよい。 $n$  は 0 ~ 3 の整数を示す。)

[4k 31]



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は水素原子及び炭素数1～5の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、全てが同一でも異なっていてもよい。nは0～10の整数を示す。)

\*す。)

【化 4】



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は水素原子、置換又は非置換の炭素数1～10のアルキル基及び置換又は非置換の炭素数1～10のアルコキシ基から選ばれ、全てが同一でも異なっていてもよい。nは0～3の整数を示す。)

【0017】上記一般式(I)で示されるビフェニル型エポキシ樹脂としては、たとえば、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)ビフェニル又は4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンと4, 4'-ビフェノール又は4, 4'- (3, 3', 5, 5'-テトラメチル)ビフェノールとを反応させて得られるエポキシ樹脂等が挙げられる。なかでも4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシ)-3, 3', 5, 5'-テトラメチルビフェニルを主成分とするエポキシ樹脂が好ましい。

【0018】上記一般式 (II) で示されるビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えば、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>8</sup>がメチル基で、R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>7</sup>が水素原子であり、n=0を主成分とするYSLV-80XY (新日鐵化学株式会社製商品名) が市販品として入手可能である。

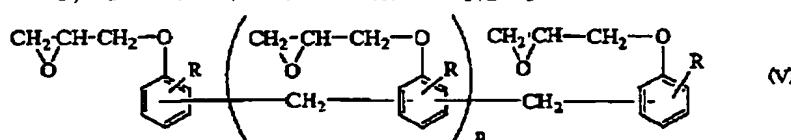
【0019】上記一般式 (III) で示されるスチルベン型エポキシ樹脂は、原料であるスチルベン系フェノール類とエピクロルヒドリンとを塩基性物質存在下で反応させて得ることができる。この原料であるスチルベン系フェノール類としては、たとえば 3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-3', 5, 5'-トリメチルスチルベン、3-*t*-ブチル-4, 4'-ジヒドロキシ-※

○ これらのスチルベン型フェノール類は単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】上記一般式(IV)で示される硫黄原子含有エポキシ樹脂のなかでも、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が水素原子で、R<sup>1</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>8</sup>がアルキル基であるエポキシ樹脂が好ましく、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が水素原子で、R<sup>1</sup>及びR<sup>8</sup>がt-ブチル基で、R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>がメチル基であるエポキシ樹脂がより好ましい。このような化合物としては、YSLV-120TE(新日鐵化学株式会社製商品名)等が市販品として入手可能である。これら0のエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましい。

【0021】ノボラック型エポキシ樹脂としては、たとえば下記一般式 (V) で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

【化5】

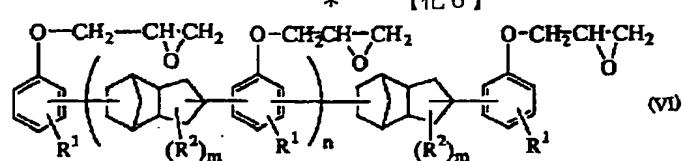


(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

上記一般式 (V) で示されるノボラック型エポキシ樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂にエピクロルヒドリンを反応させることによって容易に得られる。なかでも、一般式 (V) 中の R としては、メチル基、エチル基、ブ

ロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシル基が好ましく、水素原子又はメチル基がより好ましい。 $n$ は0～3の整数が好ましい。上記一般式(V)で示されるノボラック型エポキシ樹脂のなかで、オルトクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ま

しい。ノボラック型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましい。



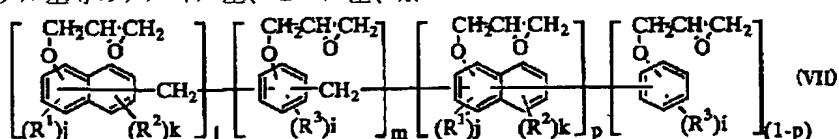
(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子及び炭素数1～10の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、nは0～10の整数を示し、mは0～6の整数を示す。)

上記式(VI)中のR<sup>1</sup>としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数1～5の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでもメチル基、エチル基等のアルキル基及び水素原子が好ましく、メチル基及び水素原子がより好ましい。R<sup>2</sup>としては、たとえば、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、t-ブチル基等のアルキル基、ビニル基、※

10※アリル基、ブテニル基等のアルケニル基、ハロゲン化アルキル基、アミノ基置換アルキル基、メルカプト基置換アルキル基などの炭素数1～5の置換又は非置換の一価の炭化水素基が挙げられ、なかでも水素原子が好ましい。ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましい。

【0023】ナフタレン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(VII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられ、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂としてはたとえば下記一般式(VIII)で示されるエポキシ樹脂等が挙げられる。

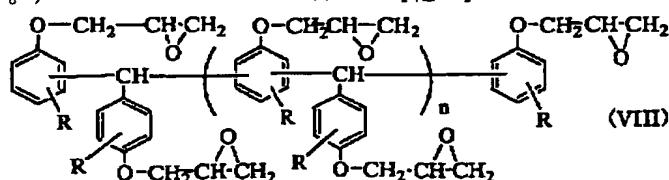
【化7】



(ここで、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は水素原子及び置換又は非置換の炭素数1～12の一価の炭化水素基から選ばれ、それぞれ全てが同一でも異なっていてもよい。pは1又は0で、1、mはそれぞれ0～11の整数であって、(1+m)が1～11の整数でかつ(1+p)が1～12の整数となるよう選ばれる。iは0～3の整数、jは0～2の整数、kは0～4の整数を示す。)

30★上記一般式(VII)で示されるナフタレン型エポキシ樹脂としては、1個の構成単位及びm個の構成単位をランダムに含むランダム共重合体、交互に含む交互共重合体、規則的に含む共重合体、ブロック状に含むブロック共重合体が挙げられ、これらのいずれか1種を単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【化8】



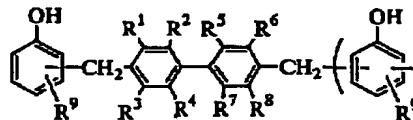
(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の一価の置換又は非置換の炭化水素基から選ばれ、nは1～10の整数を示す。)

これらのエポキシ樹脂はいずれか1種を単独で用いても両者を組み合わせてもよいが、その配合量は、その性能を発揮するためにエポキシ樹脂全量に対して合わせて20重量%以上とすることが好ましく、30重量%以上がより好ましい。

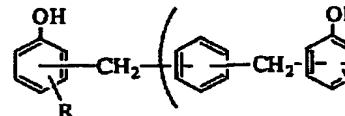
【0024】上記のビフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型、スチルベン型エポキシ樹脂、硫黄原子含有エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂及びトリフェニルメタン型エポキシ樹脂は、いずれか1種を単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよいが、その配合量はエポキシ樹脂全量に対して合わせて50重量%以上とすることが好ましく、60重量%以上

がより好ましく、80重量%以上がさらに好ましい。

【0025】本発明において用いられる(B)硬化剤は、封止用エポキシ樹脂成形材料に一般に使用されているもので特に制限はない。たとえば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノール等のフェノール類及び/又は $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオニアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒド等のアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；フェノール類及び/又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ビフェニルから合成されるフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等のアラルキル型フェノール樹脂；フェノール類及び/又はナフトール類とシクロペンタジエンから共重合により合成される、ジシクロペンタジエン型フェ\*



上記式(IX)中のR<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>は全てが同一でも異なっていてもよく、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、イソブチル基等の炭素数1～10のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシリ基、フェニル基、トリル基、キシリル基等の炭素数6～10のアリール基、及び、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数6～10のアラルキル基から選ばれ、なかでも水素原子とメチル基が好ましい。nは0～10の整数を示す。上記一般式(IX)で示されるビフェニル型フェノール樹脂としては、たとえばR<sup>1</sup>～R<sup>9</sup>が全て水素原子である化合物等が挙げられ、なかでも溶融粘度の観点から、nが1以上の縮合体を50重量%以上含む縮合体の混合物が好ましい。このような化合物としては、MEH-7851(明和化成株式会社製商品名)が市販品として入手可能である。ビフェニル型フェノール樹脂を使用する場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤※



(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは0～10の整数を示す。)

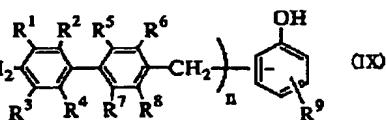
【0028】ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XI)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

【化11】

\*ノール樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；ビフェニル型フェノール樹脂；トリフェニルメタン型フェノール樹脂などが挙げられ、これらを単独で用いても2種以上を組合せて用いてもよい。なかでも、難燃性の観点からはビフェニル型フェノール樹脂が好ましく、耐リフロー性及び硬化性の観点からはアラルキル型フェノール樹脂が好ましく、低吸湿性の観点からはジシクロペンタジエン型フェノール樹脂が好ましく、耐熱性、低膨張率及び低ソリ性の観点からはトリフェニルメタン型フェノール樹脂が好ましく、硬化性の観点からはノボラック型フェノール樹脂が好ましく、これらのフェノール樹脂の少なくとも1種を含有していることが好ましい。

【0026】ビフェニル型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(IX)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

【化9】

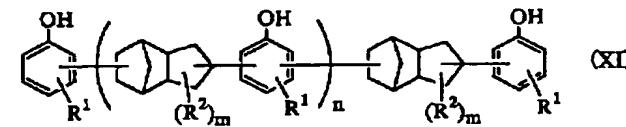
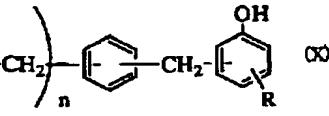


※全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましく、60重量%以上がさらに好ましい。

【0027】アラルキル型フェノール樹脂としては、たとえばフェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂等が挙げられ、下記一般式(X)で示されるフェノール・アラルキル樹脂が好ましく、一般式(X)中の

30 Rが水素原子で、nの平均値が0～8であるフェノール・アラルキル樹脂がより好ましい。具体例としては、p-キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂、m-キシリレン型フェノール・アラルキル樹脂等が挙げられる。これらのアラルキル型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましい。

【化10】



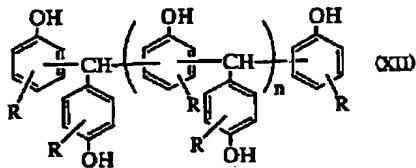
(ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基からそれぞれ独立して選ばれ、nは0～10の整数を示し、mは0～6の整

数を示す。)

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましい。

【0029】トリフェニルメタン型フェノール樹脂としては、たとえば下記一般式(XII)で示されるフェノール樹脂等が挙げられる。

【化12】



(ここで、Rは水素原子及び炭素数1～10の置換又は非置換の一価の炭化水素基から選ばれ、nは1～10の整数を示す。)

トリフェニルメタン型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましい。ノボラック型フェノール樹脂としては、たとえばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等が挙げられ、なかでもフェノールノボラック樹脂が好ましい。ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合、その配合量は、その性能を発揮するために硬化剤全量に対して30重量%以上とすることが好ましく、50重量%以上がより好ましい。これらの硬化剤は単独又は2種類以上併用して用いることができる。

【0030】また、(A)成分のエポキシ樹脂と(B)成分の硬化剤の当量比、すなわち、エポキシ樹脂中のエポキシ基数/硬化剤中の水酸基数の比は、特に限定はされないが、それぞれの未反応分を少なく抑えるために0.7～1.3の範囲に設定することが好ましく、特に成形性、耐リフロー性に優れる成形材料を得るために0.8～1.2の範囲に設定することが好ましい。

【0031】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、必要に応じて(E)無機充填剤を配合することができる。(E)無機充填剤は、吸湿性、線膨張係数低減、熱伝導性向上及び強度向上のために成形材料に配合されるものであり、特に限定はないが、たとえば、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶纖維、ガラス纖維等を1種類以上配合して用いることができる。さらに、難燃効果のある無機充填剤としては水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛などが挙げられ、これらを単独また

は併用して用いることもできる。上記の無機充填剤の中で、線膨張係数低減の観点からは溶融シリカが、高熱伝導性の観点からはアルミナが好ましい。充填剤形状は、成形時の流動性及び金型摩耗性の点から球形もしくは球状に近い形が好ましく、50重量%以上が球形であることが特に好ましい。水分遮蔽性、金型磨耗等の観点から充填剤の平均粒径は15μm以下(充填剤の50重量%以上が15μm以下の粒径であること)が好ましく、10μm以下であることが特に好ましい。

10 【0032】(E)無機充填剤の配合量は、吸湿性、線膨張係数の低減及び強度向上の観点から、成形材料全体に対して70重量%以上が好ましく、80～95重量%であることがより好ましい。70重量%未満では強度が低下しやすく、95重量%を超える場合には流動性が不足しがちである。中でも80～90重量%の範囲がさらに好適である。

【0033】本発明における(C)成分のカーボンブラックは、特に制限は無く、市販のファーネスブラック、チャンネルブラック等を使用することができる。具体例を挙げれば、三菱化学株式会社製商品名MA-100、MA-100R、MA-600、#25、#3230、33250、旭カーボン株式会社製商品名旭サーマル、キャボット社製商品名REGAL99R、コロンビアンケミカルズ社製商品名Raven860U、Raven780ULTRA、デグサ社製商品名Prinx25、新日鐵化学株式会社製商品名HTC#100等が使用できる。カーボンブラックの形態は粉状でもビーズ状でも使用できるが、後述する(D)無機物粒子に対する固定のしやすさから粉状のものがより好適に用いられる。

30 【0034】本発明においては、(C)カーボンブラックの一部または全部が(D)無機物粒子に固定されている。カーボンブラックを無機物粒子に固定する方法に特に制限は無いが例えば以下のような方法を用いることで達成できる。無機物の粒子とカーボンブラックを混練機に投入し混合攪拌する。この時用いる混練機としては、例えば離心機、エクストルーダー、2軸同方向回転型押出機、ヘンシェルミキサー、エッジランナー等が挙げられる。混合攪拌に際しては無機物粒子へのカーボンブラックの固定率を上げるため(F)バインダーを用いてもよい。(F)バインダーとしては、たとえば、PMM A(ポリメチルメタクリレート)、有機ケイ素化合物などが挙げられる。バインダーとして用いられる有機ケイ素化合物としては、特に限定はないが、ポリシロキサン、ポリオルガノシラン、ポリオルガノシラザン、モノマーであるオルガノシラン等が挙げられ、両末端、片末端、或いは側鎖がアミン、エポキシ、カルボキシ、メタクリル等の反応基又はアルキル基、ポリエーテル基、脂肪酸等で変性された有機ケイ素化合物を用いることができる。たとえば、アルコキシシラン、シラザン、シランカプリング剤等のシラン化合物、ジメチルシリコーン、

メチルフェニルシリコーン、メチルハイドロジエンシリコーン等のシリコーンオイル等が挙げられ、なかでも、シリコーンオイルが好ましく、Si-H基、ポリエーテル基、カルボキシル基の内1つ以上を有するシリコーンオイルがより好ましい。

【0035】これらのバインダーを予め(D)無機物粒子と混合混練し、しかる後にカーボンブラックを添加して更に混合混練することで無機物粒子表面へのカーボンブラックの固定率が向上する。(C)カーボンブラックの配合量は、(D)無機物粒子に対して5～50重量%であることが好ましく、また、(C)カーボンブラックの配合量は封止用エポキシ樹脂成形材料に対して0.1～1.0重量%であることが好ましい。また、(F)バインダーを用いる場合、その添加量は無機物粒子に対して0.1～20重量%が好ましく、より好ましくは1～10重量%である。0.1重量%未満では、無機物粒子表面の被覆が充分にできずカーボンの固定率が低下する。一方、バインダーが20重量%を超えると、成形品表面への染み出しによる作業性低下の原因となり易い。

【0036】(D)無機物粒子は、カーボンブラックに固定できれば特に制限は無いが、(E)充填剤で挙げた溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化アルミ、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア等の粉体、又はこれらを球形化したビーズ、チタン酸カリウム、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等の単結晶繊維、ガラス繊維、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛等、は勿論、その他に例えば三酸化アンチモン、四酸化アンチモン等のアンチモン化合物、或いは酸化鉄、酸化亜鉛等を用いることができる。中でも粒度、比表面積、コスト、環境負荷等の観点からシリカ(特に溶融シリカ)、酸化鉄(III)が好適に用いられる。

【0037】カーボンブラックが固定されている無機物粒子の平均粒子径は10μm以下が好ましく、より好ましくは5μm以下であり、更に好ましくは1μm以下である。カーボンブラックが固定されている無機物粒子の最大粒子径は50μm以下が好ましく、より好ましくは30μm以下であり、更に好ましくは10μm以下である。ここで言う最大粒子径とはそれより大きな粒子の累積分率が0.5%以上となる最大の粒子径である。カーボンブラックが固定されている無機物粒子の最大粒子径が50μmを超えると半導体装置の電気特性不良発生率が高まるので好ましくない。カーボンブラックが固定されている無機物粒子の比表面積は3m<sup>2</sup>/g以上が好ましい。より好ましくは10m<sup>2</sup>/g以上であり、特に好ましいのは50m<sup>2</sup>/g以上である。なお、上記平均粒子径はレーザー回折型粒度分布計による測定、比表面積はBET窒素比表面積の測定等、一般的な方法により測定することができる。

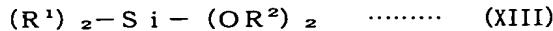
【0038】カーボンブラックを無機物粒子に固定する

方法の一例を具体的に示せば以下のようになる。株式会社石川工場製の石川式攪拌攪拌機に平均粒径1.5μm、比表面積4m<sup>2</sup>/gのシリカを1000gとジメチルシリコーンオイル10gを入れて60分間攪拌混合する。しかる後にカーボンブラック100gを添加し、更に60分間攪拌混合することでシリカ表面に固定されたカーボンブラックを得ることが出来る。

【0039】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、(A)～(F)成分以外の成分、例えばカップリング剤を使用してもよい。これを例示すれば、

ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-[ビス(β-ヒドロキシエチル)]アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(β-アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N-(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N-(ジメトキシメチルシリルイソプロピル)エチレンジアミン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラン、γ-アニリノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、あるいはイソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリス(ジオクチルパイルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ(アミノエチルアミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、テトラ(2,2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル)ビス(ジトリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイルホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイルホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチルホスファイト)チタネート等のチタネート系カップリング剤を1種以上併用することができる。

【0040】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、上記のシランカップリング剤以外に下記一般式(XI II)のシラン化合物を使用することができる。



(ここで、R<sup>1</sup>は炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基で、R<sup>2</sup>はメチル基またはエチル基を示す。)

上記一般式(XIII)のシラン化合物は、リードフレームとの密着性向上に寄与し、封止用エポキシ樹脂成形材料とリードフレームの界面からの水分の浸入の防止に効果的である。これを例示すると、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン等が挙げられ、中でも特にジメチルジメトキシシランが好ましい。

【0041】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料には、硬化促進剤も使用することができる。例えば、1,8-ジアザービシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザービシクロ(4,3,0)ノネン、5,6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザービシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類及びこれらの誘導体、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類及びこれらの誘導体、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィン等の有機ホスフィン類及びこれらのホスフィン類に無水マレイン酸、ベンゾキノン、ジアゾフェニルメタン等のπ結合をもつ化合物を付加してなる分子内分極を有するリン化合物、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、トリフェニルホスフィンテトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾールテトラフェニルボレート、N-メチルモリホリンテトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩及びこれらの誘導体等があげられる。これらは、単独でも2種以上併用して用いても良い。

【0042】本発明のエポキシ樹脂成形材料には従来公知の難燃剤を必要に応じて配合することができる。たとえば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、酸化亜鉛、錫酸亜鉛、酸化鉄、酸化アンチモン、酸化モリブデン、モリブデン酸亜鉛等の金属元素を含む無機化合物；赤リン、リン酸エステル、ホスフィンオキサイト等のリン化合物；メラミン、メラミン誘導体、メラミン変性フェノール樹脂、トリアジン環を有する化合物、シアヌル酸誘導体、イソシアヌル酸誘導体等の窒素含有化合物；シクロホスファゼン等のリン及び窒素含有化合物；臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂等の難燃性ハロゲン化合物；ジシクロペンタジエニル鉄等の有機金属化合物；などが挙げられる。これらの1種を単独で用いても2種以上を組合せて用いてもよい。また、上記に示した難燃剤のうち、無機系のものは、エポ

キシ樹脂成形材料への分散性を上げる、吸湿による分解を防ぐ、硬化性を上げるなどの目的で有機物からなる被覆が施されていてもよい。さらに、その他の添加剤として、天然ワックス、合成ワックス、酸化または非酸化のポリオレフィン等の離型剤、カーボンブラック以外の着色剤、シリコーンオイルやシリコーンゴム粉末等の応力緩和剤、ハイドロタルサイト、アンチモンーピスマス等のイオントラップ剤等を必要に応じて用いることができる。

10 【0043】本発明における封止用エポキシ樹脂成形材料は、各種原材料を均一に分散混合できるのであれば、いかなる手法を用いても調製できるが、一般的な手法として、所定の配合量の原材料をミキサー等によって十分混合した後、ミキシングロール、押出機等によって溶融混練した後、冷却、粉碎する方法を挙げることができる。成形条件に合うような寸法及び重量でタブレット化すると使いやすい。

【0044】本発明で得られる封止用エポキシ樹脂成形材料により封止した素子を備えた電子部品装置としては、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材に、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等の素子を搭載し、必要な部分を本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止した、電子部品装置などが挙げられる。このような電子部品装置としては、たとえば、リードフレーム上に半導体素子を固定し、ボンディングパッド等の素子の端子部とリード部をワイヤボンディングやバンプで接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いてトランスファ成形等により封止してなる、DIP (Dual Inline Package)、PLCC (Plastic Leaded Chip Carrier)、QFP (Quad Flat Package)、SOP (Small Outline Package)、SOJ (Small Outline J-lead package)、TSOP (Thin Small Outline Package)、TQFP (Thin Quad Flat Package) 等の一般的な樹脂封止型IC、テープキャリアにバンプで接続した半導体チップを、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したTCP (Tape Carrier Package)、配線板やガラス上に形成した配線に、ワイヤボンディング、フリップチップボンディング、はんだ等で接続した半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子及び／又はコンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子を、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で封止したCOB (Chip On Board) モジュール、ハイブリッドIC、マルチチップモジュール、裏面に配線板接続用の端子を形成した有機基板の表面に素子を搭載し、バンプまたはワイヤボンディングにより素子と有機基板に形成された配線を接続した後、本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料で素子を封止したBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) などが挙げられ

る。また、プリント回路板にも本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料は有効に使用できる。本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて素子を封止する方法としては、低圧トランスファ成形法が最も一般的であるが、インジェクション成形法、圧縮成形法等を用いてもよい。

## 【0045】

【実施例】次に本発明の実施例を示すが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

\* (無機物粒子固定カーボン製造例1～5) (C) カーボンブラックとして表1に示すカーボンブラックA～E、(D) 無機物粒子として溶融シリカA～Dおよび酸化鉄( $Fe_2O_3$ ) (試薬鹿1級)を用意した。また、(F) バインダーとしてジメチルシリコーンオイル(信越化学工業株式会社製品名KF96L)を用意した。

## 【0046】

## 【表1】

項目	BET窒素比表面積 ( $m^2/g$ )	DBP吸油量 ( $cm^3/100g$ )	pH	1次粒子径 (nm)
カーボンブラックA	24	28	9.2	20
カーボンブラックB	114	100	3.5	22
カーボンブラックC	140	131	7.0	18
カーボンブラックD	200	140	6.0	21
カーボンブラックE	560	91	2.5	13

【0047】以下の条件で上記カーボンブラックA～Eを溶融シリカA～D及び酸化鉄に固定した。

[シリカ固定カーボン1] 株式会社石川工場製の石川式攪拌らしい漬機に平均粒径7 $\mu m$ 、比表面積4 $m^2/g$ の溶融シリカAを1000gとジメチルシリコーンオイル10gを入れて60分間攪拌混合した。しかる後にカーボンブラックA 50gを添加し、更に60分間攪拌混合してシリカ固定カーボン1を得た。

[シリカ固定カーボン2] 平均粒径1.5 $\mu m$ 、比表面積4 $m^2/g$ の溶融シリカBと、カーボンブラックB 100gを使用した以外はシリカ固定カーボン1と同様にしてシリカ固定カーボン2を得た。

[シリカ固定カーボン3] 平均粒径0.2 $\mu m$ 、比表面積1.5 $m^2/g$ の溶融シリカCと、カーボンブラックC 200gを使用した以外はシリカ固定カーボン1と同様にしてシリカ固定カーボン3を得た。

[シリカ固定カーボン4] 平均粒径0.02 $\mu m$ 、比表面積2.00 $m^2/g$ の溶融シリカDと、カーボンブラックD 500gを使用した以外はシリカ固定カーボン1と同様にしてシリカ固定カーボン4を得た。

[酸化鉄(III)固定カーボン] 平均粒径0.3 $\mu m$ の酸化鉄(III) ( $Fe_2O_3$ )を1000gと、カーボンブラックE 100gを使用した以外はシリカ固定カーボン1と同様にして酸化鉄固定カーボンを得た。

【0048】(実施例1～18、比較例1～18)表2～9に示す配合組成(重量部)で、各素材を予備混合

(ドライブレンド)した後、二軸ロール(ロール表面温度約80℃)で10分間混練し、冷却粉碎して、実施例1～18、比較例1～18の封止用エポキシ樹脂成形材料を製造した。なお、着色剤として、実施例1～18には上記で作製した無機物粒子固定カーボンを使用し、比較例1～18にはカーボンブラックA～Eを使用した。作製した合計36種類の成形材料を、トランスファ成形機を用い、金型温度180℃、成形圧力6.9MPa(70kgf/cm<sup>2</sup>)、硬化時間90秒の条件で成形し、次の各試験を行い評価した。

## (1) スパイラルフロー(流動性の指標)

EMM I-1-66に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて成形し、流動距離を求めた。

## (2) 熱時硬度

金型開き直後の成形品硬度をショアード型硬度計を用いて測定した。

## (3) 体積抵抗率

前記封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて直径100mm、厚さ3mmの円板を成形し、導電性シルバーペイントを用いて円板表面に直径50mm及び内径70mmで幅5mmの同心円状の電極と、裏面に直径80mmの電極を形成する。この試験片を用い、タケダ理研工業株式会社製体積抵抗計TR-8601にて150℃の体積抵抗率を測定した。

## (4) 色調

30 前記封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて直径100mm、厚さ2mmの表面梨地円板を成形し、スガ試験機株式会社製SMカラーコンピューター(型番SM-5-1S2B)を用いて色調(L\*)を測定した。

## (5) YAGマーク性

直径100mm、厚さ2mmの鏡面円板を成形し、日本電気株式会社製YAGレーザーマーク器SL478Bを用い出力5Jで印字を行った。表面粗さ計で印字深さを測定し5 $\mu m$ 以下をNGと判定した。

## (6) カーボンブラック凝集物の個数、最大径

40 前記封止用エポキシ樹脂成形材料を用いて50φの円板を各10枚成形し、表面を#1500のサンドペーパーで研磨した。この円板を倍率125倍の金属顕微鏡で観察し、30 $\mu m$ 以上の凝集物の総数と最も大きい粒子の最大径を測定した。

## (7) 絶縁信頼性A

リードフレームにパッドピッチ80 $\mu m$ のTEGチップをA gペースト(日立化成工業社製品名EN-4000)を用いて接着し、田中貴金属工業株式会社製φ30 $\mu m$ 金線を用いてワイヤボンディングを行った。これを50トランスファ成形でQFP1420 2mm tのパッケ

ージに成形し、軟X線装置でワイヤ変形起因のショートが無いことを確認した上でリード間の導通の有無を測定し、1ヶ所でも導通したサンプルをNGと判定した。

(8) 絶縁信頼性B

ガラスエポキシ基板上にライン／スペース = 20  $\mu$ m / 20  $\mu$ m の樹型配線と両端に電極部をエッティングで形成した。この基板の電極間の抵抗値を測定後、電極部を除いてトランスマルチア成形にて封止し、再度電極間の抵抗値を測定した。抵抗値が成形前と比較して2桁以上低下したサンプルをNGと判定した。

【0049】評価結果を表2～9に併記する。なお、表2～9記載の原材料の具体例は次の通りである。

(1) エポキシ樹脂

ビフェニル型エポキシ樹脂：ジャパンエポキシレジン株式会社製商品名YX-4000H

ビスフェノールF型エポキシ樹脂：新日鐵化学株式会社製商品名YSLV-80XY

硫黄原子含有エポキシ樹脂：新日鐵化学株式会社製商品名YSLV-120TE

スチルベン型エポキシ樹脂：住友化学工業株式会社製商品名ESLV-210

ノボラック型エポキシ樹脂：住友化学工業株式会社製商品名ESCN-190

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂：大日本インキ化学工業株式会社製商品名MP-7200

トリフェニルメタン型エポキシ樹脂：日本化薬株式会社製商品名EPPN-502

臭素化エポキシ樹脂(\*1)：住友化学工業株式会社製商品名ESB-400

【0050】(2) 硬化剤

アラルキル型フェノール樹脂：三井化学株式会社製商品

名XL-225-3L

ビフェニル型フェノール樹脂：明和化成株式会社製商品名MEH-7851

ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂：日本石油化学株式会社製商品名DPP-L

トリフェニルメタン型フェノール樹脂：明和化成株式会社製商品名MEH-7500

ノボラック型フェノール樹脂：日立化成工業株式会社製商品名HP-850N

10 (3) 離型剤

ポリエチレンワックス：クラリアントジャパン株式会社製商品名PED-191

(4) カップリング剤

エポキシシラン(\*2)：日本ユニカー株式会社製商品名A-187

(5) 無機充填剤

球形シリカ(\*3)：マイクロン株式会社製商品名S-CO

【0051】また、表中の配合単位は重量部、その他付記した配合量等は次のとおりである。

カーボン添加量(\*4)：封止用エポキシ樹脂成形材料に対するカーボンブラックの添加量(重量%)

カーボン処理率(\*5)：無機物粒子(溶融シリカA～Dまたは酸化鉄)に対するカーボンブラックの処理量(重量%)

充填剤量(\*6)：封止用エポキシ樹脂成形材料に対するシリカの添加量(重量%) (無機物粒子として使用したシリカを含む。)

【0052】

30 【表2】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
エポキシ樹脂	ビフェニル型	90	90	90	90	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5
硬化剤	アラルキル型	85	85	85	85	85
硬化促進剤	トリフェニルホスフィンと ベンジキノンの付加物	3	3	3	3	3
離型剤	ホリエチレンワックス	2	2	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5	5	5
着色剤	シリカ固定カーボン1	76	—	—	—	—
	シリカ固定カーボン2	—	40	—	—	—
	シリカ固定カーボン3	—	—	22	—	—
	シリカ固定カーボン4	—	—	—	11	—
	酸化鉄(Ⅲ)固定カーボン	—	—	—	—	40
球形シリカ	*3	1560	1600	1610	1620	1600
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
(C)/(D)カーボン処理率(%)	*5	5	10	20	50	10
(E)充填割量(%)	*6	88.9	88.9	88.9	88.9	87.0
スパイラルフロー	cm	110	120	115	115	100
熱時硬度	—	80	80	82	81	80
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	2×10 <sup>13</sup>	3×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>13</sup>
色調(黒色度L*)	—	27.7	27.4	27.0	27.6	27.5
YAGマーク性	—	OK	OK	OK	OK	OK
カーボン 30μm以上	個	0	0	0	0	0
凝聚物 最大粒子径	μm	24	17	14	6	9
絶縁信頼性A	—	OK	OK	OK	OK	OK
絶縁信頼性B	—	OK	OK	OK	OK	OK

【0053】

\* \* 【表3】

項目		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
エポキシ樹脂	ビフェニル型	90	90	90	90	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5
硬化剤	アラルキル型	85	85	85	85	85
硬化促進剤	トリフェニルホスフィンと ベンジキノンの付加物	3	3	3	3	3
離型剤	ホリエチレンワックス	2	2	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5	5	5
着色剤	カーボンブラックA	3.6	—	—	—	—
	カーボンブラックB	—	3.6	—	—	—
	カーボンブラックC	—	—	3.6	—	—
	カーボンブラックD	—	—	—	3.6	—
	カーボンブラックE	—	—	—	—	3.6
球形シリカ	*3	1560	1600	1610	1620	1600
	溶融シリカA	72	—	—	—	—
	溶融シリカB	—	36	—	—	—
	溶融シリカC	—	—	18	—	—
	溶融シリカD	—	—	—	7	—
その他添加剤	酸化鉄(Ⅲ)	—	—	—	—	36
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
(C)/(D)カーボン処理率(%)	*5	0	0	0	0	0
(E)充填割量(%)	*6	88.9	88.9	88.9	88.9	87.0
スパイラルフロー	cm	110	100	105	110	100
熱時硬度	—	80	81	80	82	81
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	9×10 <sup>12</sup>	7×10 <sup>12</sup>	8×10 <sup>12</sup>	5×10 <sup>12</sup>	2×10 <sup>12</sup>
色調(黒色度L*)	—	28.1	27.4	27.8	28.0	27.1
YAGマーク性	—	OK	OK	OK	OK	OK
カーボン 30μm以上	個	14	26	35	71	102
凝聚物 最大粒子径	μm	101	96	98	104	128
絶縁信頼性A	—	NG	NG	NG	NG	NG
絶縁信頼性B	—	NG	NG	NG	NG	NG

【0054】

【表4】

項目	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
エポキシ樹脂	ビスフェノールF型	90	-	-	-	-
	硫黄原子含有型	-	90	-	-	-
	スチルベン型	-	-	90	-	-
	ノボラック型	-	-	-	90	-
	ジシクロヘンジエン型	-	-	-	90	-
	トリフェニルメタン型	-	-	-	-	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5
硬化剤	アラルキル型	85	70	80	83	64
硬化促進剤	トリフェニルホスファイト ヘンゾキノンの付加物	3	3	3	3	3
離型剤	ポリエチレンワックス	2	2	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5	5	5
着色剤	シリカ固定カーボン1	-	-	-	-	-
	シリカ固定カーボン2	40	40	40	40	40
	シリカ固定カーボン3	-	-	-	-	-
	シリカ固定カーボン4	-	-	-	-	-
	酸化鉄(II)固定カーボン	-	-	-	-	-
球形シリカ	*3	1600	1480	1560	1580	1430
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.20	0.21	0.20	0.20	0.19
(C)/(D)カーボン処理率(%)	*5	10	10	10	10	10
(E)充填剤量(%)	*6	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9
スパイラルフロー	cm	120	110	100	80	90
熱時硬度	-	80	78	80	85	83
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>13</sup>	3×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>
色調(黒色度L*)	-	27.2	26.8	27.4	27.5	26.6
YAGマーク性	-	OK	OK	OK	OK	OK
カーボン 30 μm以上	個	0	0	0	0	0
凝聚物 最大粒子径	μm	12	10	9	5	8
絶縁信頼性A	-	OK	OK	OK	OK	OK
絶縁信頼性B	-	OK	OK	OK	OK	OK

【0055】

\* \* 【表5】

項目	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
エポキシ樹脂	ビスフェノールF型	90	-	-	-	-
	硫黄原子含有型	-	90	-	-	-
	スチルベン型	-	-	90	-	-
	ノボラック型	-	-	-	90	-
	ジシクロヘンジエン型	-	-	-	90	-
	トリフェニルメタン型	-	-	-	-	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5	5
硬化剤	アラルキル型	85	70	80	83	64
硬化促進剤	トリフェニルホスファイト ヘンゾキノンの付加物	3	3	3	3	3
離型剤	ポリエチレンワックス	2	2	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5	5	5
着色剤	カーボンブラックA	-	-	-	-	-
	カーボンブラックB	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
	カーボンブラックC	-	-	-	-	-
	カーボンブラックD	-	-	-	-	-
	カーボンブラックE	-	-	-	-	-
球形シリカ	*3	1600	1480	1560	1580	1430
溶融シリカB	36	36	36	36	36	36
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.20	0.21	0.20	0.20	0.18
(C)/(D)カーボン処理率(%)	*5	0	0	0	0	0
(E)充填剤量(%)	*6	88.9	88.9	88.9	88.9	88.9
スパイラルフロー	cm	115	110	105	75	90
熱時硬度	-	81	79	80	85	81
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	1×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>
色調(黒色度L*)	-	27.5	27.0	27.6	27.8	26.9
YAGマーク性	-	OK	OK	OK	OK	OK
カーボン 30 μm以上	個	29	33	24	19	23
凝聚物 最大粒子径	μm	102	119	120	135	111
絶縁信頼性A	-	NG	NG	NG	NG	NG
絶縁信頼性B	-	NG	NG	NG	NG	NG

【0056】

【表6】

項目		実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
エポキシ樹脂	ビフェニル型	90	90	90	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5
硬化剤	ビフェニル型	100	—	—	—
	ジシクロヘンタジエン型	—	83	—	—
	トリフェニルメタン型	—	—	52	—
	ノボラック型	—	—	—	52
硬化促進剤	トリフェニルホスフィンと ベンズキノンの付加物	3	3	3	3
離型剤	ポリエチレンワックス	2	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5	5
着色剤	シリカ固定カーボン1	—	—	—	—
	シリカ固定カーボン2	40	40	40	40
	シリカ固定カーボン3	—	—	—	—
	シリカ固定カーボン4	—	—	—	—
	酸化鉄(Ⅲ)固定カーボン	—	—	—	—
球形シリカ	*3	1720	1580	1330	1330
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.18	0.20	0.24	0.24
(C)/(D)カーボン処理率(%)	*5	10	10	10	10
(E)充填剤量(%)	*6	88.9	88.9	88.9	88.9
スパイラルフロー	cm	110	95	105	135
熱時硬度	—	75	77	85	85
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	1×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>
色調(黒色度L*)	—	28.0	27.5	26.0	26.1
YAGマーク性	—	OK	OK	OK	OK
カーボン 30 μm以上	個	0	0	0	0
凝集物 最大粒子径	μm	21	11	8	12
絶縁信頼性A	—	OK	OK	OK	OK
絶縁信頼性B	—	OK	OK	OK	OK

【表7】

【0057】

項目		比較例12	比較例13	比較例14	比較例15
エポキシ樹脂	ビフェニル型	90	90	90	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5	5
硬化剤	ビフェニル型	100	—	—	—
	ジシクロヘンタジエン型	—	83	—	—
	トリフェニルメタン型	—	—	52	—
	ノボラック型	—	—	—	52
硬化促進剤	トリフェニルホスフインと ベンゾキノンの付加物	3	3	3	3
離型剤	ポリエチレンワックス	2	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5	5
着色剤	カーボンブラックA	—	—	—	—
	カーボンブラックB	3.6	3.6	3.6	3.6
	カーボンブラックC	—	—	—	—
	カーボンブラックD	—	—	—	—
	カーボンブラックE	—	—	—	—
球形シリカ	*3	1720	1580	1330	1330
	溶融シリカ曰	36	36	36	36
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.18	0.20	0.23	0.23
(C)/(Dカーボン処理率(%)	*5	0	0	0	0
(E)充填剂量(%)	*6	88.9	88.9	88.9	88.9
スパイラルフロー	cm	100	95	105	135
熱時硬度	—	73	77	85	85
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	1×10 <sup>13</sup>	5×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>	2×10 <sup>13</sup>
色調(黒色度L*)	—	28.4	27.7	26.3	26.3
YAGマーク性	—	OK	OK	OK	OK
カーボン 30 μm以上	個	35	21	25	32
凝集物 最大粒子径	μm	105	118	133	129
絶縁信頼性A	—	NG	NG	NG	NG
絶縁信頼性B	—	NG	NG	NG	NG

【0058】

\* \* 【表8】

項目		実施例16	実施例17	実施例18
エポキシ樹脂	ビフェニル型	90	90	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5
硬化剤	アラルキル型	85	85	85
硬化促進剤	トリフェニルホスフインと ベンゾキノンの付加物	3	3	3
離型剤	ポリエチレンワックス	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5
着色剤	シリカ固定カーボン1	—	—	—
	シリカ固定カーボン2	20	100	200
	シリカ固定カーボン3	—	—	—
	シリカ固定カーボン4	—	—	—
	酸化鉄(Ⅲ)固定カーボン	—	—	—
球形シリカ	*3	1600	1585	1570
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.10	0.48	0.91
(C)/(Dカーボン処理率(%)	*5	10	10	10
(E)充填剂量(%)	*6	88.9	88.9	88.9
スパイラルフロー	cm	115	105	90
熱時硬度	—	85	80	85
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	4×10 <sup>13</sup>	8×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>12</sup>
色調(黒色度L*)	—	28.2	22.4	18.0
YAGマーク性	—	OK	OK	OK
カーボン 30 μm以上	個	0	0	0
凝集物 最大粒子径	μm	27	22	24
絶縁信頼性A	—	OK	OK	OK
絶縁信頼性B	—	OK	OK	OK

【0059】

50 【表9】

項目		比較例16	比較例17	比較例18
エポキシ樹脂	ビフェニル型	90	90	90
臭素化エポキシ樹脂	*1	10	10	10
三酸化アンチモン	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	5	5
硬化剤	アラルキル型	85	85	85
硬化促進剤	トリフェニルホスフィンと ベンゾキノンの付加物	3	3	3
離型剤	ポリエチレンワックス	2	2	2
カップリング剤	*2	5	5	5
着色剤	カーボンブラックA	—	—	—
	カーボンブラックB	1.8	9	18
	カーボンブラックC	—	—	—
	カーボンブラックD	—	—	—
	カーボンブラックE	—	—	—
球形シリカ	*3	1600	1585	1570
	溶融シリカA	—	—	—
	溶融シリカB	18	91	180
	溶融シリカC	—	—	—
	溶融シリカD	—	—	—
その他添加剤	酸化鉄(Ⅲ)	—	—	—
(C)カーボン添加量(%)	*4	0.10	0.48	0.91
(C)/(D)カーボン処理率(%)	*5	0	0	0
(E)充填剤量(%)	*6	88.9	88.9	88.9
スパイラルフロー	cm	110	100	85
熱時硬度	—	85	80	85
体積抵抗率(150°C)	Ω·cm	2×10 <sup>13</sup>	1×10 <sup>12</sup>	1×10 <sup>10</sup>
色調(黒色度L*)	—	28.9	22.8	18.2
YAGマーク性	—	NG	OK	OK
カーボン	30 μm以上	個	12	75
凝集物	最大粒子径	μm	63	91
絶縁信頼性A	—	OK	NG	NG
絶縁信頼性B	—	OK	NG	NG

【0060】表2～9に示すように、本発明における無機物粒子固定カーボンを適用しない比較例は、著しく絶縁信頼性が劣っている。カーボンブラック添加量を大幅に減量した比較例16だけが絶縁信頼性評価をクリアしているがYAGレーザーマーク性が著しく劣るため量産適用は難しい。これに対して、無機物粒子固定カーボンを適用した実施例1～18は、いずれの評価も良好であった。

## \* 【0061】

【発明の効果】本発明の封止用エポキシ樹脂成形材料30は、信頼性、成形性に優れ、半導体装置等の電子部品装置のカーボン起因の電気特性不良の低減に寄与する。そして、この成形材料を、特に狭パッドピッチ、多ピン、スタックドチップ、薄型、ロングワイヤー等の特色を持つ半導体装置に用いれば、絶縁信頼性、成形性、生産性が向上し、工業的価値は大である。

フロントページの続き

(72)発明者 池内 孝敏

茨城県結城市大字鹿窪1772-1 日立化成  
工業株式会社下館事業所内

F ターム(参考) 4J002 CC032 CC042 CC052 CC062  
CC072 CD011 CD021 CD031  
CD041 CD051 CD061 CD101  
CD111 CD131 CD141 CE002  
DA036 DE077 DE097 DE147  
DE187 DE237 DF017 DJ007  
DJ017 DK007 DL007 FA047  
FA067 FA087 FB076 FD017  
FD120 FD126 FD130 FD142  
FD150 GQ05  
4M109 AA01 BA01 CA21 EA02 EB02  
EB08 EB12 EB17 EC07